Help

Logout

Main Menu | Search Form | Result Set | ShowS Numbers | Edit S Numbers

First Ha

Frevious Document

Full Title Chation Front Review Classification Date Reference Claims 13400

Document Number 9

Entry 14 of 18

File: DWPI

Oct 7, 1981

DERWENT-ACC-NO: 1981-76049D

DERWENT-WEEK: 198142

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Increasing the strength of paper, cardboard and box

board - by applying an aq. soln. of copolymer of

acrylonitrile!, acrylamide! and (meth)acrylic! acid INVENTOR: BEHN, R; HOPPE, L; HUHN, H; SZABLIKOWS, K

PRIORITY-DATA:

1980DE-3012002

March 28, 1980

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
-	October 7, 1981	·G	017	N/A
EP 36993 A	October 8, 1981	N/A	000	N/A
DE 3012002 A	November 24, 1983	N/A	000	N/A
DE 3161211 G	October 19, 1983	G	000	N/A
EP 36993 B	November 18, 1981	N/A	000	N/A
JD 201483333 &	110101111111111111111111111111111111111	•		

INT-CL (IPC): D21H 1/28; D21H 3/38

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 36993A

BASIC-ABSTRACT:

The strength of paper, cardboard and box-board is improved by treating the surface with an aq. soln. of a copolymer of 0.1-10 wt.% acrylonitrile , 30-70 wt.% acrylamide and 30-60 wt.% (meth)acrylic acid, which may be at least partially in the form of their ammonium salts. Pref. copolymer is 0.1-7 wt.% acrylonitrile, 35-65 wt.% acrylamide and 30-60 wt.% (meth)acrylic acid or ammonium salt of this. The copolymer is applied e.g. as a 0.5-40 wt.% soln., pref. in the form of a sprayed foam emulsion, in an amt. of 0.5-25 g copolymer per so. m. treated surface.

The copolymers can be used to increase the strength of paper. cardboard, boxboard, etc. used in the prodn. of corrugated board, boxes and containers, etc. Use of water-soluble copolymer avoids use of organic solvents which are expensive and hazardous to use, and require the use of expensive recovery plant. The paper, etc. need not be dried extensively before coating. No alkali (ne earth) salts are used in the process, so that effluent water problems do not occur. ABSTRACTED-PUB-NO:

BEST AVAILABLE COPY

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 036 993 A1

(12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81101918.1

(5) Int. Ci.3: D 21 H 3/38

22 Anmeldetag: 15.03.81

30 Priorität: 28.03.80 DE 3012002

4 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.19.81 Patentblatt 81/40

Benannte Vertragestaaten:
AT BE CH DE FR LI NL

(1) Anmelder: Wolff Walsrode Aktiengesellschaft Postfach D-3030 Walsrode(DE)

(72) Erfinder: Behn, Rudolf Rembrandtwinkel 8 D-3030 Wabrode(DE)

(72) Erfinder: Hoppe, Lutz, Dr. Am Badeteich 8 D-3030 Walarode(DE)

(7) Erfinder: Szablikowski, Klaus, Dr. Claudiusstrasse 5 D-3030 Walsrode(DE)

(72) Erfinder: Huhn, Helmut, Dr. Nordsunderberg 13 D-3030 Walerode(DE)

(14) Vertreter: Kutzenberger, Helga, Dr. et al., c/o Bayer AG Zentralbereich Patente Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

EP 0 036 993 A

⁽A) Verlahren zum Veredeln von Papier, Pappe und Karton.

⁽⁵⁾ Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Papier- oder Pappmaterialien, indem man die Oberfläche dieser Materialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisaten aus Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure behandelt.

Str/Kü

Verfahren zum Veredeln von Papier, Pappe und Karton

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Verstärkung von Papier- und Pappmaterialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymeren aus Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure.

- Bahnen aus Wellpappe, Behälter oder Schachteln aus Wellpappe, Schachteln aus Pappmaterialien oder anderen Arten von Papier oder Pappmaterialien haben keine ausreichende Festigkeit, insbesondere Wasserfestigkeit, die für viele Einsatzzwecke gefordert wird.
- 10 Bei der Berstellung von Verstärkungspappmaterialien ist es bereits bekannt, zur Verbesserung der Wasserfestigkeit das gewellte Pappmaterial in Bahnenform in eine Polycarbonatlösung einzutauchen, um das gewellte Pappmaterial zu imprägnieren oder beschichten.
- Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß das polycarbonat nun schwierig in Methylenchlorid oder Ethylenchlorid aufzulösen ist.

Nach der US PS 3 479 213 werden zum Verstärken von Papier oder Wellpappe Lösungen von verschiedenen, insbesondere thermoplastischen Harzen wie Polystyrolen in Lösungsmitteln oder in Lösungsmittelgemischen verwendet 5 Ewie z.B. Xylol und weiteren Lösungsmitteln, die in ganz bestimmten Verhältnissen eingesetzt werden müssen. Die Rückgewinnung der Lösungsmittel ist schwieirig und aufwendig. Außerdem ist Xylol leicht brennbar. Für kontinuierliche Arbeitsweisen eignen sich daher solche

In der DAS 2 345 982 werden Polymerisate auf Basis Styrol, Acrylnitril, Butadien und Acrylat in einem Halogenkohlenwasserstoff gelöst und Papier- oder Pappmaterialien zur Verstärkung mit dieser Lösung behandelt. Ein großer nachteil dieses Verfahren ist, daß die Produkte in organischen Lösungsmitteln gelöst werden müssen, deren physiologische Wirkungen nicht ganz unbedenklich sind.

Ein weiterer Nachteil der Verwendung der wasserunlöslichen Substanzen ist, daß das Papiermaterial vor der
Behandlung auf einen Wassergehalt von unter 5 % getrocknet werden muß, um ein Diffundieren der organischen Lösungen in das Papier zu erreichen. Diese Nachtrocknung verbietet sich schon aus wirtschaftlichen

25 Gründen.

Weiter ist aus der DAS 1 182 047 bekannt, daß wasserlösliche Copolymerisate, bestehend aus 55 bis 94 Gew.-% Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid und 45 bis 6 Gew.-% Estern ungesättigter Carbonsäuren mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen enthaltenen Alkoholen, zur Verbesserung der Fettundurchlässigkeit und zur Erhöhung der Beständigkeit gegen lösungsmittelhaltige Lacke und Paraffinschmelzen von Papieren eingesetzt werden können. Für viele Einsatzgebiete reicht die 10 Festigkeit des so imprägnierten Papiermaterials aber nicht aus.

Dies gilt auch für das Papier, das gemäß der DOS 2 741 753 mit Alkali- oder Erdalkalisalzen von Copolymerisaten aus (Meth)acrylsäure, Acrylnitril und/oder 15 Acrylamid und gegebenenfalls (Meth)acrylsäureestern imprägniert wird.

Uberraschenderweise gelingt es nun, die Festigkeit von Papiermaterialien noch entscheidend zu verbessern, wenn man die Oberfläche der Materialien mit wäßrigen 20 Lösungen von Copolymerisaten aus Acrylnitril, Acrylamid und Acrylsäure behandelt. Da keine Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Ca- oder Mg Salze, der Copolymeren, eingesetzt werden müssen, gelingt es außerdem, Abwässerprobleme zu vermeiden. 25

Gegenstand der Erfindung sind daher Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier-, Pappe- und

Kartonmaterialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisaten von (Meth)acrylsäurederivaten und ggf. üblichen
Zuschlägen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Copolymerisate aus

- 5 1) 0,1 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 7 Gew.-%
 Acrylnitril
 - 2) 30 70 Gew.-%, vorzugsweise 35 65 Gew.-% Acrylamid und
- 3) 30 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 60 Gew.-%

 Acrylsäure und/oder Meth acrylsäure, die gegebenenfalls ganz oder
 teilweise in Form ihres Ammonniumsalzes
 vorliegen können,

einsetzt, wobei die Summe aus 1) - 3) 100 Gew.-% ergeben 15 muß.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Co-polymerisatlösung kann durch bekannte Hydrolyse-Reaktionen des Polyacrylnitrils in Wasser bei erhöhten Temperaturen erfolgen. Die Herstellung dieser wasserlöslichen Co-polymerisate zus wasserunlöslichen Polyacrylnitril durch Hydrolyse, wird in der DTPS 1 207 086 und in der DTPS 2031 972 beschrieben.

Die erfindungsgemäße wäßrige Lösung soll 0,5 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 - 30 Gew.-% des Copolymeren enthalten.

Außerdem werden vorzugsweise die verschiedenen, in der Papierindustrie üblichen Additive in die erfindungsgemäß zu verwendende Co-polymerlösung eingearbeitet.

::

20

Zu nennen ist die Zugabe von Stärke- und Carboxymethylcellulose Produkten, die eine Verminderung der Staubbildung oder eine verbesserte Filmbildung auf der
Oberfläche des Papiers oder des Pappmaterials beswirken können. Weiterhin können auch bei Bedarf Farbstoffe und Pigmente, sowie Füllstoffe, z.B. Kaolin,
Kreide und Titandioxid, je nach individuellem Verwendungszweck in die Harzlösung eindispergiert werden.

10 Soll z.B. die Naßfestigkeit eines Papiers oder Pappmaterials erhöht werden, so können ebenfalls kationenaktive Naßfestmittel in die Harzlösung eingebracht
werden. Auch kann durch Zugabe von geringen Mengen
Vernetzungsmittel (z.B. Formaldehyd und Epichlorhydrin)

15 eine erhöhte Wasserundurchlässigkeit nach dem Trocknen
des Papiers und Pappenmaterials erreicht werden.

Schließlich können auch in die Harzlösung geeignete kationenative Verbindungen, die mit den Acrylsäuregruppen der Harzlösung keine Unverträglichkeit hervorrufen, eingebracht werden, um bei z.B. dichteren Papiersorten ein noch besseres Aufziehen auf die anionenaktiv geladene Faseroberfläche und Bindung an diese zu erreichen. Zu nennen sind quarternäre Ammoniumverbindungen wie z.B. 3-Chlor-2-Hydroxypropyl-Trimethyl-Ammoniumchlorid, modifizierte Polyamidoamine oder auch wasserlösliche Polyacrylamide.

Für Papierlagen und Wellbahnen, wie Materialien zur Für Papierlung von Wellpappe und anderen entsprechenden Papier- und Pappmaterialien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, ist eine Vortrocknung unter einem Restfeuchtigkeitsgehalt von 10 % nicht erforderlich.

In der Papierindustrie, z.B. bei der Herstellung von Wellstoffpapieren, erfolgt die Oberflächenbehandlung vorzugsweise durch Aufsprühung von Lösungen auf die Oberfläche

10 des noch nassen Papiervlieses auf dem Papiermaschinensieb, bei modernen und größeren Papiermaschinen, überwiegend über eine Oberflächenleimpresse in der Trockenpartie.

Die wäßrige Polymerlösung wird vorzugsweise auf beiden 15 Seiten der Papierbahn in Mengen von 0,5 - 25 g/m² Copolymerisat aufgetragen.

Nach der Oberflächenveredelung der Papierbahn erfolgt eine übliche und umweltfreundliche Trocknung der Papierbahn in der Trockenpartie der Maschine bis auf eine Restfeuchtigkeit von 4 - 8 %.

Es ist auch möglich eine Schaumemulsion, die durch Einarbeiten von Luft (gegebenenfalls nach Zusatz von Schaumstabilisatoren) in die wäßrige Harzlösung erhalten wird, über Auftragsaggregate auf die Papierbahn oberflächlich aufzutragen. Geeignete Aggregate zum Auftragen von Schaum auf Papier-, Pappe oder

5

20

Kartonmaterialien sind u.a. die Leimpresse, Sprühdüsen, Walzen mit geeigneten Rakeln. Ein großer Vorteil des Schaumaufträgers im Vergleich zum Lösungsauftrag ist die geringe Steigerung des Feuchtigkeitsgehaltes der Papierbahn, wodurch einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu 30 % erreicht werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl auf Wellpapiermaterialien als auch auf anderen Arten von
10 Papier oder Pappmaterialien unterschiedlichster
Flächengewichte anwendbar. Die wäßrige Harzlösung
dringt in das zu behandelnde Papier oder Pappmaterial
ein, ohne daß irgendein Durchdringungsmittel erforderlich wäre, so daß das Material innerhalb einer sehr
15 kurzen Zeit ausreichend mit der wäßrigen Harzlösung
imprägniert ist und eine gute Festigkeit- und Wasserbeständigkeit aufweist.

Das erfindungsgemäß behandelte Material eignet sich auch gut für die Herstellung von Schachteln und Be20 hälter. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch für die Wellpappenherstellung verstärkte Kernund/oder Decklagen kontinuierlich hergestellt und anschließend gewellt werden.

Beispiel 1

10

Auf einer Versuchsmaschine der Firma Jagenberg, Typ:
Laboranlage, wird ein nicht oberflächenbehandelter
Wellenstoff mit einem Flächengewicht von 123 g/m²
mit einer Restfeuchte von 5 % und einer Arbeitsbreite
von 30 cm und einer Geschwindigkeit von 4m/min durch
ein Auftragsbad geführt, in dem ein 7 Gew.-%ige
wäßrige Lösung eines Copolymerisats, bestehend aus
3 Gew.-% Acrylnitril, 47 Gew.-% Acrylsäure und 50
Gew.-% Acrylamid enthalten ist.

Nach Abquetschung des beidseitig behandelten Wellenstoffpapieres schließt sich eine Trocknung in einem Trockenkanal bei 150°C an. Das aufgewickelte und oberflächenbehandelte Papier hat eine Restfeuchtigkeit von 5 % und ein Flächengewicht von 131 g/m², das einem Auftrag von 7,5 g/m² beidseitig entspricht.

Beispiel 2

Es wird eine 7 gew.-%ige, wäßrige Copolymerisat.

Lösung wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Hilfe eines
Küchenmixers und durch Zusatz einer geringen Menge
(1 %) eines üblichen Emulgators in die Schaumform
überführt.

Der Schaum, der nach 30 sec. Rühren im Küchenmixer erhalten wird, ist über 15 Min. stabil und zeigt

eine Volumenzunahme von mindestens 20 % im Vergleich zu der 7 Gew.-%igen Copolymerisat-Lösung.

Dieser Schaum wird wie in Beispiel 1 angegeben auf Wellenstoffpapier beidseitig aufgetragen. Die Restfeuchtigkeit beträgt 5 %, das Flächengewicht wird mit 132 g/m² und der Auftrag mit 8,4 g/m² ermittelt.

Vergleichsbeispiel 1

Auf derselben wie im Beispiel 1 beschriebenen Versuchsmaschine wird eine verdünnte aufgeschlossene und auf

- 10 7 Gew.-% eingestellte Maisstärkesuspension für die Oberflächenbeschichtung von Wellenstoffpapier analog Beispiel 1 benutzt. Die Restfeuchtigkeit nach dem Trocknungsvorgang des so mit Maisstärke behandelten Wellenstoffpapiers beträgt ebenfalls 5 %, das Flächen-
- 15 gewicht wird mit 133 g/m^2 ermittelt, das einem Auftrag von 9,4 g/m^2 beidseitig entspricht.

Zur Charakterisierung der Festigkeitseigenschaften werden folgende physikalische Daten nach angegebenen Standardmethoden ermittelt. Als 0-Probe wird der nicht 20 behandelte Wellenstoff für die physikalischen Mes-

- sungen herangezogen.
- Messung des CMT-Wertes nach DIN 53 143 als wesentliche Meßgröße zur Bestimmung des Flachstauchwiderstandes an labormäßig gewellten Papieren.

- Messung der Berstfestigkeit (Mullentest nach DIN 53141).
- 3. Die Bestimmung der Wasseraufnahme nach Cobb nach DIN 53132.
- In Tabelle I sind die Untersuchungsergebnisse zusammengefaßt. In Tabelle II der Untersuchungen der Steifigkeit gemessen nach DIN 53121 enthalten.

Vergleichsbeispiel 2 (gemäß DAS 1 182 047, Beispiel 1)

Auf derselben wie im Beispiel 1 beschriebenen Versuchsmaschine wird eine 7 gew.-%ige wäßrige Lösung eines
Copolymerisats, bestehend aus 80 Teilen Metacrylsäureamid und 20 Teilen Acrylsäureethylester mit einem KWert von 45 beidseitig wie im Beispiel 1 beschrieben,
auf Wellenstoff aufgetragen. Die Restfeuchtigkeit beträgt 5 %, das Flächengewicht wird mit 132 g/m² ermittelt. Der beidseitige Auftrag beträgt 8,4 g/m².

In den Tabelle I und II sind wieder die Untersuchungsergebnisse der physikalischen Messungen angegeben.

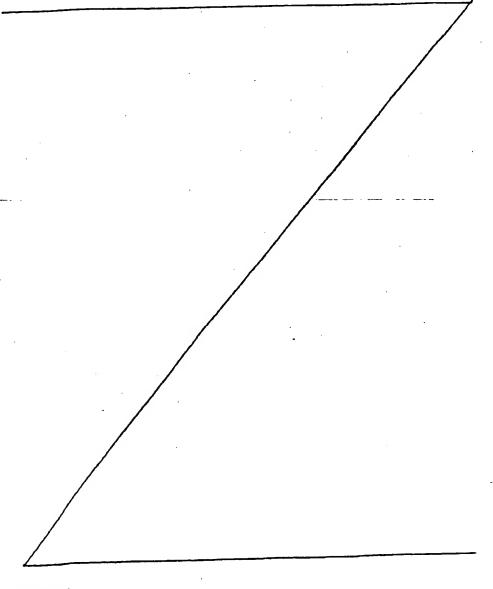
Vergleichsbeispiel 3 (gemäß DOS 27 41 753)

20 Es wurde ein Copolymerisat gemäß Beispeil 1 der DT-OS 2 741 753 mit Calciumhydroxid in das entsprechende Salz überführt. Eine 7 Gew.-%ige Copoly-

11.

merisat-Salz-Lösung wird wie im Beispiel 1 auf Wellenstoff (Papier) beidseitig, aufgetragen. Die Restfeuchtigkeit beträgt 5 %, das Flächengewicht wird mit 131 g/m^2 und der Auftrag mit 7,5 g/m^2 ermittelt.

5 In den Tabellen I und II sind die physikalischen Werte des so behandelten Papiers eingetragen.



WW 5198

Beispiel-Nr.	Flächengewic	Flächengewicht des Papieres	CMT-Wert	Berst-	Wasserauf-	
	(g/m²)	(g/m²)	2	(kp/cm³)	Cobb 1 min.	
	unbehandelt	unbehandelt nach der Ober- flächenbehandlung			/ == /6)	
	123	131	251	4,35	118 - 122	
2	123	132	253	4,39	119 - 124	
Vergleichebei- spiel 1	123	133	190	3,68	140 - 144	
Null-Probe (nicht behandeltes Papier)	123	1	159	3,10	188 - 194	
Vergleichsbei- spiel 2	123	132	222	3,98	129 - 133	
Vergleichsbei- spiel 3	123	. 131	230	4,06	133 - 137	<u> </u>
	-					

495 dner 486 488 465 Stelfigkeit (mN ' mm) 501 473 18ngs 912 1014 171 1180 1187 701 nach Oberflächen-behandlung Flächengewicht des Papieres 132 131 133 132 131 (g/m³) unbehandelt | 123 123 123 123 123 123 (nicht behandeltes Papier) Vergleichsbei-beispiel 1 Vergleichs-beispiel 3 Beispiel-Nr. Vergleichs-beispiel 2 Null-Probe

Tabelle_II

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Verbesserung der Festigkeit von Papier-,
 Pappe- oder Kartonmaterialien indem man die Oberfläche
 dieser Materialien mit wäßrigen Lösungen von Copolymerisaten von (Meth)-acrylsäurederivaten und ggf. üblichen Zuschlagstoffen behandelt, dadurch gekennzeichnet, daß man
 als Copolymerisate aus
 - 1) 0,1 10 Gew.-% Acrylnitril
 - 2) 30 70 Gew.-% Acrylamid und
- 3) 30 60 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die gegebenenfalls ganz oder teilweise
 in Form ihres Ammoniumsalzes vorliegen können,
 wobei die Summe aus 1) 3) immer 100 Gew.-% ergeben
 muß, einsetzt.
- 15 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolymerisat aus 0,1 7 Gew.-% der Komponente 1, 35 65 Gew.-% der Komponente 2, und 30 60 Gew.-% der Komponente 3, verwendet wird.
- 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-20 zeichnet, daß die wäßrige Lösung 0,5 - 40 Gew.-% des Copolymerisats enthält.
 - 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat in Mengen von 0,5 - 25 g/m^2 aufgetragen wird.

5) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Polymersatlösung aufgesprüht oder in Form einer Schaumemulsion auf die zu behandelnde Oberfläche aufgebracht wird.





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 81 10 1918

		GE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (M. Q.)
regorie	Kennzeichnung des Dokuments maßgeblichen Teile	nit Angabe, sowert erforderlich, der	betrift Anspruch	
		635 (NITTO KAGAKU ISHI RAYON)	1	D 21 H 3/38
	* Patentansprüc	he 1-3; Seite 1, Seite 4, Zeile 5. Zeile 37;		
D	DE - B - 2 741		1,3,5	
	* Patentansprud Zeilen 42-54	#		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (INL CL.3)
·	US - A - 2 999 et al.) * Spalte 1, Ze	038 (T.J. DRENNEN	1,3	D 21 D 3/00 D 21 H 3/38
	Spalte 1, Ze	ilen 50-69 *		
	DE - A - 2 164 BERG)	902 (C. FREUDEN-	5	
	* Patentansprü	che 1,3 *		
	-			
				KATEGORIE DER - GENANNTEN DOKUMENTE
				X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrung
				O: nichtschriftliche Offenbarun P: Zwischenliteratur
				T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder
	·			Grundsatte E. kollidierende Anmeldung
				D: in der Anmeldung angelühr Dokument
				L: aus andern Grunden angeführtes Dokument
\forall	Der vorliegende Recherchenb	ericht wurde für alle Patentanspruche e	erstelli.	B: Mitglied der gleichen Paten tamilie, übereinstimmen Dokument
	chenori	Abschußgelum der Recherche	Prof	
	Den Haag	19.06.1981		MEGINI

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.